Ueber das

Phenyl-Butin-Acetophenon

und das

Phenyl-Butin-α-Acetopyridon.

Inaugural-Dissertation

einer

Hohen philosophischen Fakultät der Universität zu Basel

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

C. Schmidt

aus Barr (Elsass).

Karlsruhe.

Buchdruckerei J. J. Reiff.

1895.

Ueber das

Phenyl-Butin-Acetophenon

und das

Phenyl-Butin-α-Acetopyridon.

Inaugural-Dissertation

einer

Hohen philosophischen Fakultät der Universität zu Basel

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

C. Schmidt

aus Barr (Elsass).

Karlsruhe.

Buchdruckerei J. J. Reiff.

1895.

Seinen teuren Eltern

als kleines Zeichen seiner Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0004

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Geheimen Hofrats Professor Dr. C. Engler im chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Karlsruhe ausgeführt.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer meinen innigsten Dank auszusprechen für die gütigen Ratschläge, die er mir bei meiner Arbeit zuteil werden liess und für das Entgegenkommen, das er mir allezeit bewiesen hat.

Gleichzeitig ist es mir eine willkommene Pflicht, Herrn Professor Dr. P. Friedländer und Herrn Professor Dr. Dieckhoff sowie Herrn Dr. Kronstein für ihre freundlichen Hilfeleistungen während meiner Studienzeit bestens zu danken.

Einleitung.

Eine zur Synthese vieler komplizierter organischer Verbindungen verwendete Eigenschaft der Aldehyde und Ketone ist die ihnen eigene grosse Reaktionsfähigkeit, indem sie sich mit leicht Wasserstoff abgebenden Körpern unter Austritt von Wasser zu neuen Verbindungen zu vereinigen vermögen, und eine grosse Zahl derjenigen Synthesen, welche zugleich als Konstitutionsbeweis des Endproduktes dienen können, beruht auf der eben erwähnten leichten Kondensierbarkeit der Aldehyde oder Ketone.

Auf dieselbe Eigenschaft wird ferner die Bildungsweise vieler in der Natur vorkommender kompliziert zusammengesetzter Verbindungen zurückgeführt, welche durch die Lebensthätigkeit des pflanzlichen Organismus entstehen, so dass wir manchmal imstande sind, den in der Pflanze bei der Bildung komplizierter organischer Körper verlaufenden Prozess, wenigstens teilweise, künstlich nachzuahmen.

So sprach zuerst Bæyer[1]) die Ansicht aus, dass das Vorkommen von Zuckerarten in der Pflanze auf die Kondensation mehrerer Moleküle intermediär aus Kohlendioxyd gebildeten Formaldehyd zurückzuführen sei; eine

1) Berichte der deutschen chem. Gesellsch. III. 63.

Ansicht, welche man noch auf eine Anzahl mehrerer durch den Pflanzenorganismus hervorgebrachter Verbindungen ausdehnen kann. Ueber die Entstehung dieses Aldehyds aus Kohlensäure lassen sich jedoch nur Hypothesen aufstellen. Baeyer erklärt dieselbe durch die Annahme, dass das Chlorophyll durch die Einwirkung der Sonnenstrahlen die Eigenschaft erhalte, ähnlich wie das Hämoglobin des Blutes, Kohlendioxyd in Kohlenoxyd und Sauerstoff zu zerlegen, ersteres absorbiere und zu Formaldehyd reduziere, während der Sauerstoff in freier Form ausgeschieden werde.

Einen anderen Gedankengang verfolgt hierbei J. Reinke,[1]) indem er annimmt, dass das von den Pflanzensäften aus der Luft absorbierte Kohlendioxyd, welches in der wässerigen Lösung in Gestalt seines Hydrates anzunehmen ist, durch das Chlorophyll in Formaldehyd und Sauerstoff zerlegt werde, entsprechend folgender Reaktion:

$$OC < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} = HCHO + O_2.$$

Diesen Aldehyd, dessen intermediäre Bildung man früher nur hypothetisch annahm, wiesen Loew und Bokorny[2]) experimentell als Produkt der lebenden Zelle nach, indem sie dessen Fähigkeit, stark verdünnte Silberlösung zu reduzieren, benutzten, so dass also die Baeyersche Hypothese hierdurch eine wesentliche Stütze erhielt.

Aehnlich wie die Pflanze vermögen nun auch wir auf dem Wege der Synthese durch Kondensation von Aldehyden und Ketonen zu sehr komplizierten organischen Verbindungen zu gelangen. Einer der interes-

---

[1]) Berichte XIV. 2194.

[2]) desgl. XIV. 2508 und: O. Loew und Th. Bokorny. Die chemische Ursache des Lebens.

santesten Fälle hierbei ist die zuerst von Semmler[1]) erwähnte Bildung von Benzolderivaten, d. h. von solchen Verbindungen, welche einen aus sechs Kohlenstoffatomen gebildeten Ring enthalten, und denen wir in der Pflanze oft begegnen, aus kettenförmig gebundenen Atomkomplexen unter Wasserabspaltung.

Zu den ersten Versuchen, um auf diese Weise von Verbindungen der Fettreihe zu solchen der aromatischen Reihe zu gelangen, diente der einfachste Repräsentant der Ketone, das Aceton. Schon 1838 hatte Kane durch Destillation von Aceton mit verdünnter Schwefelsäure das Mesitylen $C_9 H_{12}$ erhalten, jedoch dauerte es noch eine geraume Zeit, bis es gelang, für das letztere die richtige Konstitutionsformel aufzustellen, was überhaupt erst möglich war, nachdem durch Kékulé das Benzol als ein Atomkomplex, bestehend aus sechs ringförmig aneinander gebundenen Kohlenstoffatomen, definiert worden war. Diese Kondensation von Aceton zu Mesitylen ist einer von den Uebergängen der fetten zur aromatischen Reihe, welche am genauesten studiert sind, und es sei mir gestattet, auf die geschichtliche Entwicklung des Studiums der hierbei verlaufenden Reaktion näher einzugehen, da sie einen Beweis von der Wichtigkeit der Kondensation von Aldehyden und Ketonen zur Ermittelung der Strukturformel darbringt.

Bei der von Kane entdeckten Bildung von Mesitylen aus Aceton, bildet sich nebenbei auch Mesityloxyd $C_6 H_{10} O$ und Phoron $C_9 H_{14} O$. Baeyer glaubte nun hieraus schliessen zu können, dass diese beiden letzten Körper intermediär bei der Mesitylenbildung entstehen, indem sich zuerst 2 Moleküle Aceton zu Mesityloxyd, dieses sich dann mit einem weiteren Molekül Aceton zu Phoron umsetze und aus diesem letzteren durch Aus-

[1]) Berichte XXIV. 682.

tritt von ein Molekül Wasser Mesitylen entstehe. Für den Verlauf dieser Reaktion stellte Baeyer folgende Formeln auf:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!>\!CO \qquad = \text{Mesityloxyd.}$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!>\!CO = \text{Phoron.}$$

$$\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!>\!C \qquad \text{Mesitylen.}$$

Nachdem jedoch Fittig[1]) bewiesen hatte, dass das Mesitylen ein Trimethylbenzol sei, also nicht der fetten, sondern der aromatischen Reihe angehöre, stellte Kékulé[2]) für Mesityloxyd und Phoron folgende neue Formeln auf, welche er theoretisch begründete.

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C = CH - CO - CH_3 = \text{Mesityloxyd.}$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C = CH - C\!<\!\begin{matrix}CH - CO - CH_3\\CH_3\end{matrix} = \text{Phoron.}$$

Ausser dieser Phoronformel ist noch eine zweite möglich. Nimmt man nämlich an, dass bei der Einwirkung von Aceton auf Mesityloxyd nicht, wie bei der Bildung der obigen Phoronformel, der Sauerstoff des Mesityloxyds mit 2 Wasserstoffatomen des Aceton als Wasser austritt, sondern dass sich das Sauerstoffatom des Acetons mit zwei Wasserstoffatomen der an Carbonyl gebundenen Methylgruppe des Mesityloxyds zu Wasser

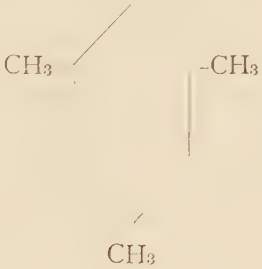
[1]) Zeitschrift für Chemie 1866. 518.

[2]) Annalen 162. 77.

verbindet, so gelangt man zur symmetrischen Formel des Phorons:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C = CH - CO - CH = C < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

Erstere Phoronformel, d. h. die unsymmetrische, nahm Kékulé hauptsächlich deshalb an, weil sie am ungezwungensten den Uebergang von Aceton zu Mesitylen erklärt, als deren Zwischenglieder auch Kékulé das Mesityloxyd und das Phoron ansah. Indem nämlich in der unsymmetrischen Phoronformel der Sauerstoff der Carbonylgruppe mit zwei Wasserstoffatomen einer der beiden Methylgruppen, welche an demselben Kohlenstoff hängen, austritt, findet die Bildung eines aus 6 Kohlenstoffatomen bestehenden Ringes statt; so entsteht ein symmetrisches Trimethylbenzol, das Mesitylen:



Ist nun die Annahme, Mesityloxyd und Phoron seien Zwischenprodukte bei der Mesitylenbildung, richtig, so muss sich auch fertig gebildetes Phoron in Mesitylen überführen lassen. Dass letzteres direkt nicht möglich ist, sondern dass der Mesitylenbildung beim Behandeln von Phoron mit konz. Schwefelsäure ein Zerfall desselben in Aceton vorangehe, bewies Claisen[1]) experimentell.

Aus diesem und anderen noch zu erörternden Gründen gab Claisen der symmetrischen Formel den Vor-

[1]) Liebigs Annalen 180. 18.

zug.[1]) Ein wichtiger Grund, warum diese letztere der oben erwähnten Baeyer-Kékuléschen Phoronformel vorzuziehen ist, liegt nämlich darin, dass sich das Phoron unter keinen Umständen mit Benzaldehyd zu kondensieren vermag, und daher nur die symmetrische Formel dem von Claisen[2]) aufgestellten und durch viele Versuche bestätigten Satze über Kondensation von Ketonen mit Aldehyden entspricht, nämlich, dass bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Ketone solche Methyl- oder Methylengruppen, welche direkt mit Carbonyl verbunden sind, ihren Wasserstoff leicht gegen den Benzalrest $C_6 H_5 CH =$ austauschen, jedoch in andere nicht an Carbonyl gebundene Methylgruppen der Benzaldehydrest nicht einzutreten vermag, so dass die Anzahl der in ein Keton einführbaren Aldehydradikale im allgemeinen der Anzahl solcher an Carbonyl gebundenen Methyl- und Methylengruppen entspricht. Durch diese Gesetzmässigkeit findet auch die Kékulésche Mesityloxydformel ihre Bestätigung, da sich das Mesityloxyd leicht jedoch nur mit 1 Mol. Benzaldehyd, entsprechend der an CO gebundenen CH_3gruppe, zu kondensieren vermag, welches Verhalten durch die alte Baeyersche Formel durchaus nicht begründet wird.

Von wie grossem Werte die Kondensation von Ketonen und Aldehyden zur Ermittelung der chemischen Konstitution, sowie zur synthetischen Darstellung organischer Verbindungen ist, sehen wir ferner sehr deutlich bei einer ebenfalls durch den pflanzlichen Organismus oft hervorgebrachten Körperklasse, welche eine dem Benzolkern ähnliche Ringbildung, nämlich einen aus 4 Kohlenstoff- und einem Stickstoffatom bestehenden Ring, den Pyridinkern als typisches Merkmal enthält; es sind dies die Alkaloïde.

---

1) Liebigs Annalen 218. 121.

2) Berichte XIV. 2468.

Noch bis vor nicht allzulanger Zeit war die Konstitution der dieser Körperklasse angehörenden Verbindungen ein ungelöstes Rätsel, und auch jetzt herrscht noch über eine grosse Anzahl derselben, was ihre Strukturformel anbelangt, vollständiges Dunkel.

Der erste, welcher auf die Derivate des Pyridins aufmerksam machte und verschiedene derselben aus animalischem Theer isolierte, war Anderson im Jahre 1851, ohne jedoch die Konstitution der isolierten Verbindungen zu kennen. Auf dem Wege der Synthese Pyridinverbindungen darzustellen, gelang zuerst Baeyer, und zwar erhielt er das Collidin durch Erhitzen von Aldehydammoniak, das Picolin aus Acroleinammoniak, wodurch er bewies, dass sich durch Kondensation von Aldehydammoniaken Pyridinderivate bilden.

So einfach sich aber auch speziell die Entstehung des Collidins aus Aldehydammoniak empirisch formulieren liess,

$C_2 H_7 ON = NH_3 + C_2 H_4 O$

$2\,C_2 H_4 O = H_2 O + C_4 H_6 O$ (Crotonaldehyd).

$2\,C_4 H_6 O + NH_3 = H_2 O + C_8 H_{13} ON$ (Crotonalammoniak).

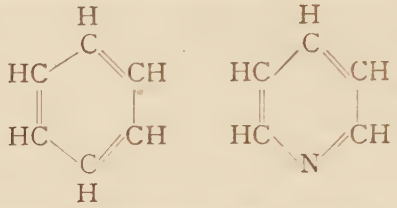
$C_8 H_{13} ON = H_2 O + C_8 H_{11} N$ (Collidin).

so schwierig war es doch, sie rationell zu erklären; und diese Erklärung war überhaupt erst möglich, nachdem die richtige Formel für das Pyridin aufgestellt worden war.

Im Jahre 1869, also kurze Zeit nachdem Kékulé seine Sechseckformel für das Benzol aufgestellt hatte, sprach Körner[1]) in einem Brief an Cannizaro, auf die Beständigkeit des Pyridins hinweisend, die Ansicht aus, letzteres sei als ein Benzol aufzufassen, in welchem

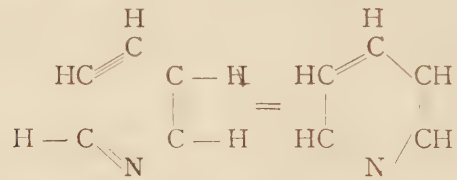
1) Körner Giornale d. Acad. de Scienze Econ. Nat. d. Palermo 1869. 5; Schulz, Chemie des Steinkohlentheers. 2. Aufl. I. S. 427.

eine Methingruppe CH durch ein Atom Stickstoff ersetzt sei, entsprechend folgendem Schema:



In analoger Weise wie das Pyridin vom Benzol, leitete Körner später das Chinolin vom Naphtalin ab, ohne jedoch eine experimentelle Stütze für diese Theorie zu besitzen.

Der Körnerschen Anschauung schloss sich 1878 Ramsay an, welcher aus Acetylen und Cyanwasserstoff Pyridin erhalten hatte und diesen Vorgang nach folgendem Schema erklärte:



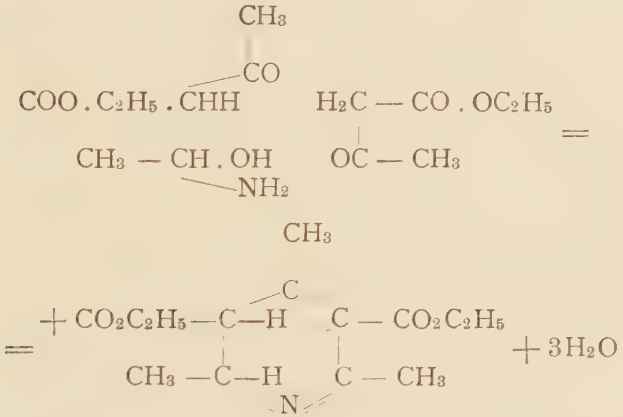
Dass die Annahme von Körner und Ramsay thatsächlich als die richtige anzusehen ist, haben eine Reihe von Erwägungen und Versuchen bewiesen, worunter die synthetischen Darstellungen des Pyridins wohl den ersten Rang einnehmen.

Gelegentlich seiner Versuche über Kondensationsprodukte von Aldehydammoniak mit Ketonen hatte Hantzsch[1]) aus Aldehydammoniak und Aceton ein Gemisch von Pyridinbasen erhalten, welche sich jedoch nicht trennen liessen.

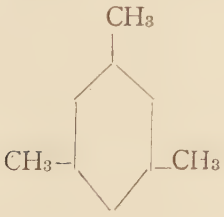
Bessere Resultate erhielt er beim Ersetzen des Acetons durch Acetessigester, indem er letzteren mit

[1]) Liebigs Annalen 215, 1 ff.

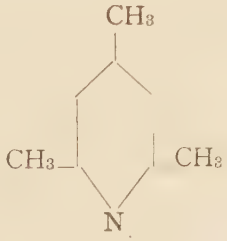
Aldehydammoniak durch Erwärmen kondensierte. Hierbei vereinigte sich 1 Molek. Aldehydammoniak mit 2 Mol. Acetessigester unter Austritt von 3 Mol. Wasser zu Dihydrocollidindicarbonsäureester, d. h. es hatte sich ein aus 5 Kohlenstoff und 1 Stickstoffatom bestehender Ring gebildet, wobei die Reaktion nach folgender Gleichung verlaufen war.



Die beiden Hydrowasserstoffe liessen sich mit geeigneten Oxydationsmitteln leicht wegoxydieren und der entstandene Ester durch Verseifen in Collidinkarbonsäure überführen. Durch Abspalten der beiden Carboxylgruppen erhielt Hantzsch das Collidin, sym. Trimethylpyridin, welches in seiner Konstitution dem oben erwähnten Mesitylen ähnelt:



Mesitylen.



Collidin.

Durch diese Synthese des Collidins hatte Hantzsch die Konstitution des Pyridins, welches sich aus ersterem durch Oxydation und Abspalten der gebildeten Carboxylgruppen erhalten lässt, höchst wahrscheinlich gemacht.

Eine weitere experimentelle Stütze für die Konstitution des Pyridins wurde durch die Synthese des Chinolins erbracht. Da nämlich diese Base in analoger Weise zu Pyridindicarbonsäure oxydiert werden kann,[1]) wie das Naphtalin zu Phtalsäure, und sich aus dieser Pyridindicarbonsäure unter denselben Bedingungen Pyridin bildet, unter welchen die Phtalsäure Benzol liefert, so gewinnt hierdurch die oben erwähnte Ansicht über die Konstitution des Pyridins noch mehr an Wahrscheinlichkeit.

Viel mannigfaltiger als die auf Kondensation von Aldehyden oder Ketonen beruhenden Synthesen des Pyridins sind diejenigen seines Homologen, des Chinolins, dessen Uebergang in Pyridin, wie eben erwähnt, einen Schluss auf die Konstitution des Pyridins ziehen lässt. Die meisten dieser Bildungsweisen des Chinolins und seiner Abkömmlinge beruhen auf der Einwirkung von Aldehyden oder Ketonen auf primäre aromatische Amine, oder auf in ortho-Stellung amidierte aromatische Aldehyde.

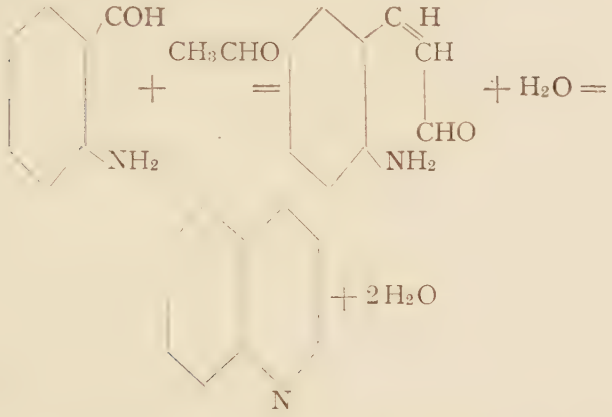
Diese Synthesen haben wohl am meisten dazu beigetragen, die Körnersche Hypothese über das Chinolin zu bestätigen.

Eine der wichtigsten derselben ist wohl die von Friedländer[2]) aufgefundene Chinolinsynthese, welche auf der Kondensation von Aldehyden mit o. Amidobenzaldehyd beruht. Der hierbei verlaufende Vorgang ist offenbar der, dass sich aus o. Amidobenzaldehyd und

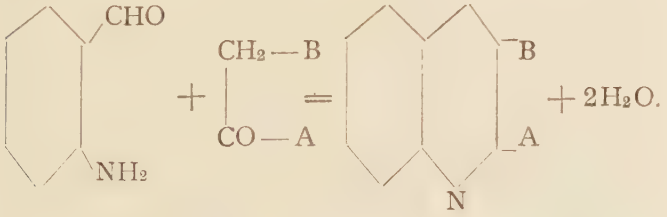
1) Berichte XII. 747. 983.

2) Berichte XV. 2574.

z. B. Acetaldehyd intermediär o. Amidozimmtaldehyd bildet, welcher dann spontan unter Wasseraustritt in Chinolin übergeht.



Diese Reaktion ist nun, wie Friedländer[1]) weiter nachwies, nicht auf Acetaldehyd beschränkt, sondern alle Aldehyde und Ketone, welche die Gruppe -CO-CH_2- enthalten, reagieren analog mit o. Amidobenzaldehyd, indem dann im stickstoffhaltigen Kern substituierte Chinolinderivate entstehen, so dass wir für die oben erwähnte Reaktion folgende allgemeine Formel aufstellen können:



Hiernach erhält man je nach Belieben α oder β Substitutionsprodukte des Chinolins, indem man nämlich

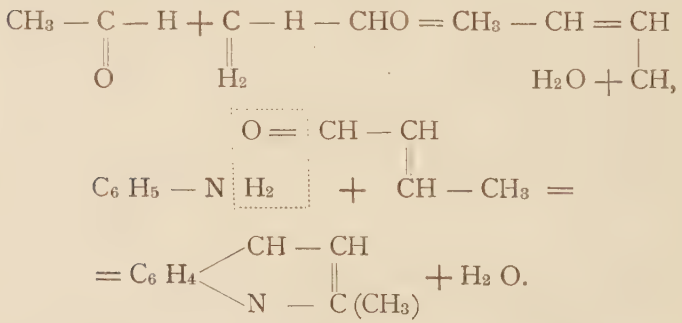
---

[1]) Berichte XVI. 1833.

bei Einwirkung von Ketonen $CH_3 - CO - C$ zu α, bei Einwirkung von Aldehyden $- CH_2 - COH$ zu β Substitutionsprodukten gelangt.

Eine andere ähnliche Chinolinsynthese ist die schon früher von Bæyer und Drewsen[1]) entdeckte Bildung von Chinolin bei der Reduktion von o. Nitrozimmtaldehyd, wobei man annehmen kann, dass sich intermediär o. Amidozimmtaldehyd bildet, welcher wie bei der Friedländerschen Chinolinsynthese spontan unter Wasserabspaltung in Chinolin übergeht.

Eine zweite Methode, um durch Kondensation zu Chinolinderivaten zu gelangen, ist die von Dœbner und Miller[2]) entdeckte Bildung von methyliertem Chinolin, Chinaldin, aus Anilin und Acetaldehyd durch Erhitzen der salzsauren Lösung, wobei man annimmt, dass der Bildung von Chinaldin die Kondensation von Acetaldehyd zu Crotonaldehyd vorangeht, und dass letzteres dann erst auf das Anilin unter Wasserstoff- und Wasserabspaltung einwirkt:



Ganz ähnlich verläuft die von Bæyer[3]) entdeckte Synthese von Chinolinderivaten. Indem er nämlich zu-

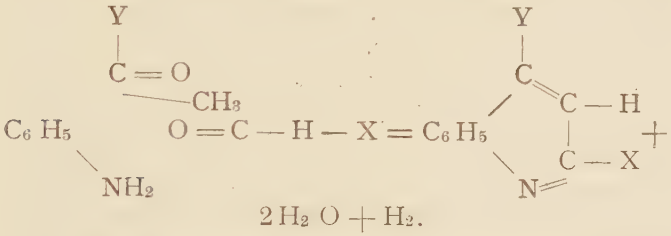
---

[1]) Berichte XIV. 2207.

[2]) Desgl. XIII. 911; XIV. 100, 1856, 2812; XV. 3075; XVII. 1698.

[3]) Beyer. Berichte XX. 1767.

erst fette Aldehyde mit Ketonen kondensierte und das erhaltene Kondensationsprodukt auf primäre aromatische Amine mittelst kondensierender Mittel einwirken liess, erhielt er unter Wasser- und Wasserstoffabspaltung Chinolinderivate nach folgender Gleichung:



$$2\,H_2O + H_2.$$

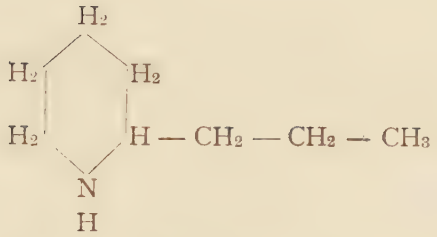
Nachdem wir nun gesehen haben, welche Wichtigkeit den Kondensationen, durch die man von der Fettreihe zu den Benzol-, Pyridin- und Chinolinderivaten gelangt, für die richtige Erkenntnis der Struktur dieser Körper zukommt, möge es mir noch weiter gestattet sein, in kurzen Zügen zu zeigen, wie es gelungen ist, mittelst neuer Kondensation der Derivate des Pyridins mit Aldehyden zu den im Pflanzenreiche weit verbreiteten sogenannten Alkaloïden zu gelangen.

Wie ich weiter oben schon kurz erwähnt habe, bezeichnet man seit 1880 nach W. Königs nur diejenigen natürlich vorkommenden oder künstlich dargestellten organischen Basen, welche den Pyridinkern enthalten, als Alkaloïde, während man früher unter diesem Namen sämtliche Pflanzenbasen zusammenfasste. Durch diese Einschränkung des Begriffes „Alkaloïd" durch Königs sind verschiedene früher als Alkaloïde bezeichnete Pflanzenbasen aus der Reihe dieser Verbindungen gestrichen worden, wie z. B. verschiedene Derivate der Harnsäure, Theobromin, Thein, Xanthin, ferner Cholin, Taurin u. a., welche meist der Fettreihe angehören.

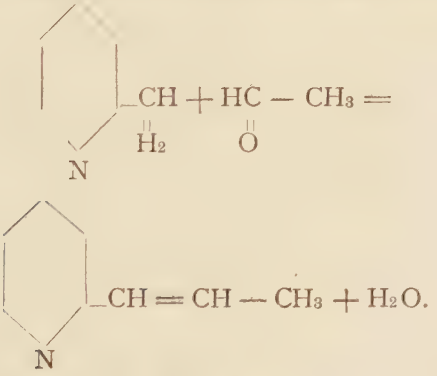
Bis vor nicht allzulanger Zeit war die Konstitution der Alkaloïde unbekannt, und es herrschten über deren innere Struktur unter den hervorragendsten Chemikern verschiedene Ansichten, während die teils heilkräftigen, teils giftigen Eigenschaften dieser Verbindungen schon seit lange bekannt waren. Dass die Alkaloïde, wie die Derivate des Benzols resp. Naphtalins aus dem Pyridin, resp. Chinolin durch Ersasz eines Wasserstoffs durch Radikale abzuleiten sind, ist durch Oxydation derselben bewiesen worden, indem nämlich der hierbei verlaufende Prozess genau wie die Ueberführung der aromatischen Verbindungen in Benzolkarbonsäuren auf einer Umwandlung der in beiden enthaltenen Radikale in Carboxyl beruht. Jedoch erst durch die Arbeiten von Wurtz und Hofmann wurde über die Natur des im Pyridinkern substituierten Radikales einiges Licht verbreitet. Es handelt sich hierbei hauptsächlich um das wohl am genauesten erforschte Alkaloïd, das Coniin, jenes im Schierling, Conium maculatum, enthaltene Gift, dessen synthetische Darstellung wir Ladenburg als die erste vollständige Synthese eines Alkaloïdes verdanken.

Die richtige Konstitution desselben ermittelt zu haben, ist jedoch das Verdienst Hofmanns. Schon im Jahre 1880 hatte er die Aehnlichkeit des Coniins mit dem Piperidin hervorgehoben, später aber auf die oben erwähnte Weise, durch Oxydation des Coniins, wobei er Picolinsäure, d. h. α Pyridincarbonsäure erhielt, gezeigt, dass dasselbe einen in α Stellung substituierten Pyridinkern enthalte; ferner bewies er, dass diese Substitution durch n. Propyl stattfindet. Letzteres bewies er durch Reduktion des Coniins mit Jodwasserstoffsäure, wobei er n. Octan erhielt.

Infolge dieser Resultate schloss Hofmann auf die Konstitution des Coniins als ein α Propylpiperidin und stellte für dasselbe folgende Formel auf:



Durch diese Formel geleitet, gelang es Ladenburg, nach vielen vergeblichen Versuchen, das Coniin synthetisch darzustellen,[1]) indem er eine Methode auf die Pyridinderivate ausdehnte, welche schon früher von Jacobson und Reimer[2]) entdeckt und namentlich durch von Miller[3]) verwertet worden war. Ladenburg kondensierte nämlich durch Erhitzen Paraldehyd mit α Picolin und erhielt so das α Allylpyridin nach folgender Gleichung:



Durch Reduktion führte er letzteres in α Propylpiperidin über, welches sich nur noch dadurch vom natürlichen Coniin unterschied, dass es optisch inaktiv war, während das natürliche Coniin die Polarisationsebene stark nach rechts dreht. Nach der Pasteurschen

1) Berichte XIX. 2578. Annalen 247. 80.

2) desgl. XVI. 1086.

3) desgl. XVIII. 3402.

Methode, d. h. durch Krystallisation des sauren rechtsweinsauren Salzes, und nachheriges Verseifen desselben, gelang es jedoch Ladenburg, das inaktive α Propylpiperidin in eine links- und eine rechtsdrehende Modifikation zu zerlegen, von denen das letztere dem natürlichen Coniin vollständig entsprach.

Diese Coniinsynthese besitzt also nicht nur deshalb ein so grosses Interesse, weil sie die erste vollständige Synthese eines in der Pflanze vorkommenden Alkaloïdes ist, sondern weil auch durch sie die von Hofmann auf dem Wege der Induktion gefundene Coniinformel eine glänzende Bestätigung findet.

Durch diese Synthese, d. h. durch die Kondensation von α Picolin mit Aldehyd, ist ferner bewiesen, dass auch Basen kondensationsfähig sind, während man früher diese Eigenschaft nur den sauern Verbindungen zuschrieb. Ist nun schon ein Methylderivat des Pyridins mit einem Aldehyd so leicht kondensierbar, um wie viel leichter muss sich erst ein Keton des Pyridins mit einem Aldehyd unter Wasseraustritt verbinden lassen, besonders seitdem wir durch die Arbeiten von G. Schmidt[1]) und Claisen[2]) ein alkalisches Mittel kennen, welches die Wasserabspaltung befördert, nämlich die verdünnte Natronlauge.

Der Hauptzweck vorliegender Arbeit ist nun, das durch Einwirkung eines Pyridylketones, nämlich des α Methylpyridylketones auf einen Aldehyd und zwar den Zimmtaldehyd, mittelst verdünnter Natronlauge erhaltene Kondensationsprodukt und einige Derivate desselben näher zu untersuchen.

---

1) Berichte XIV. 1459.
2) desgl. XIV. 2468.

Experimenteller Teil.

Darstellung des α-Methylpyridylketones.

Zur Darstellung dieses zuerst von Engler und Rosumoff[1] hergestellten Ketones werden nach der allgemeinen Darstellungsmethode der Ketone, die betreffenden Kalksalze, also picolinsaurer und essigsaurer Kalk, der trockenen Destillation unterworfen, entsprechend der Gleichung:

$$C_5H_4N \cdot COO\,ca + CH_3\,COO\,ca = C_5H_4N - COCH_3 + CaCO_3.$$

Hiernach kommen theoretisch auf 100 gr picolinsauren Kalk 56 gr essigsaurer Kalk. Die betreffenden beiden möglichst fein gepulverten und gut getrockneten Kalksalze wurden gemischt und zwar auf je 100 gr picolinsauren Kalk je 80 gr essigsauren Kalk, also ein grosser Ueberschuss an essigsaurem Kalk angewendet.

Die durch Schütteln durch ein feinmaschiges Sieb innig gemengten Salze wurden noch einige Tage bei

---

1) Berichte d. d. chem. Ges. XXIV. 2527 und Dissertat. 1889. Jena.

120° getrocknet und dann in Portionen von je 25 gr in kleine Glasretorten gefüllt. Diese wurden lose in einen Liebigschen Kühler gesteckt und mittelst zwei dreifacher Bunsenbrenner möglichst rasch zum Glühen erhitzt. Es destillierte hierbei eine dunkelbraune Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch über.

Weisse Dämpfe, welche sich in der Vorlage nicht verdichteten, traten nur dann auf, wenn die Salze schlecht getrocknet waren. Die Destillation der Kalksalze ging verhältnismässig langsam vonstatten, indem auch bei sehr starkem Erhitzen während ungefähr 15 Minuten flüchtige Produkte aus der Retorte entwichen. Ich erhielt auf diese Weise von durchschnittlich 25 gr Salzgemisch 9,5 gr Destillat. Um daraus das α Methylpyridylketon zu isolieren, wurde das dunkelbraune Rohdestillat der fraktionierten Destillation unterworfen.

Nach den von Rosumoff ausgeführten Versuchen siedet das reine Keton bei 192°, jedoch gehen sowohl schon bei viel niederer als auch bei höherer Temperatur ziemlich bedeutende Mengen desselben über. Die einzelnen Fraktionen wurden innerhalb folgender Siedepunktsgrenzen aufgefangen:

I.	Fraktion	bis 130°
II.	„	130—185°
III.	„	185—205°
IV.	„	205—275°

Fraktion I, welche weitaus den grössten Teil des Rohdestillates ausmacht, enthält nur sehr wenig α Methylpyridylketon und besteht nach Rosumoff lediglich aus Pyridin. Ersteres lässt sich jedoch durch nochmaliges Destillieren dieser Fraktion grösstenteils daraus gewinnen. Die Fraktion III besteht hauptsächlich aus dem gesuchten Pyridylketon, während Fraktion II und IV auch noch ziemliche Mengen desselben enthalten. Letztere beiden Fraktionen wurden zusammengegossen, nochmals destil-

liert und der von 185—205° übergehende Teil mit Fraktion III vereinigt. Durch wiederholtes Fraktionieren dieser Fraktion erhielt ich das nahezu reine α Methylpyridylketon als ein farbloses, unangenehm riechendes Oel, welches sich nach längerem Stehen dunkel färbte, und zwar ergaben 50 gr Rohdestillat 9 gr reines Keton, was ca. 16% der theoretisch möglichen Ausbeute entspricht.

Da erfahrungsgemäss die Ausbeute an Keton, bei der Destillation der Kalksalze, sehr von dem schnellen Destillieren abhängig ist, so lag es nahe, durch Zusatz guter Wärmeleiter, wie Eisenfeile oder dergleichen, der Wärme das Eindringen in das Salzgemisch zu erleichtern und hierdurch womöglich eine bessere Ausbeute zu erzielen. Zu diesem Zwecke vermengte ich einen Teil des Salzgemisches in Portionen von je 25 gr mit je 40 gr Eisenfeile und destillierte wie oben.

Ich erhielt auf diese Weise von je 25 gr Salzgemisch 8—8,5 gr Rohdestillat. Dieses wurde auf die oben beschriebene Weise fraktioniert; 50 gr Rohdestillat ergaben hierbei ca. 10 gr reines Keton. Das Beimengen von Eisenfeile ergab also keine wesentlich bessere Ausbeute an reinem Keton.

Da das α Methylpyridylketon verhältnismässig kompliziert darzustellen ist, und die Ausgangsmaterialien dazu ziemlich kostspielige sind, so liess ich den Versuchen über die Kondensation desselben mit Zimmtaldehyd entsprechende Versuche über Acetophenon und Zimmtaldehyd vorangehen, besonders da die wissenschaftliche Erforschung dieses letzteren Kondensationsproduktes, welches bis jetzt noch nicht dargestellt worden ist, ebenfalls von Interesse sein dürfte.

Condensation von Zimmtaldehyd mit Acetophenon mittelst Natronlauge.

$$C_6H_5 - CO - CH = CH - CH = CH - C_6H_5.$$

Schon Bæyer[1]) hat die Einwirkung von Benzaldehyd auf Aceton untersucht, wobei er gasförmige Salzsäure als wasserentziehendes Mittel verwendete, ohne jedoch einen bestimmt definierbaren Körper zu erhalten. Indem Claisen und Claparède[2]) das Bæyersche Verfahren etwas modifizierten, erhielten sie aus Benzaldehyd und Aceton Dibenzalaceton, das sog. Cinnamon. Hierbei wirken zwei Moleküle Benzaldehyd auf ein Molekül Aceton unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser nach folgender Gleichung ein:

$$\begin{array}{ccccccccccc} C_6H_5CH & + & CH & - & CO & - & CH & + & CH & - & C_6H_5 = \\ \| & & \| & & & & \| & & \| & & \\ O & & H_2 & & & & H_2 & & O & & \end{array}$$

$$C_6H_5 - CH = CH - CO - CH = CH - C_6H_5 + 2H_2O.$$

Erst später gelang es Claisen und Claparède,[3]) das theoretisch als Zwischenglied bei dieser Reaktion zu erwartende Monobenzalaceton oder Zimmtsäuremethylketon, $C_6H_5CH = CH - CO - CH_3$, welches Engler und Leist schon früher durch Destillation von zimmt-

---

1) Annalen Chem. Pharm. Suppl. V.

2) Berichte XIV. 349.

3 Desgl. XIV. 2460.

saurem mit essigsaurem Kalk erhalten hatten, darzustellen, indem sie auf ein Gemisch von 1 Molekül Aceton und 1 Molekül Benzaldehyd schwache Kondensationsmittel einwirken liessen.

Die Reaktion verlief hierbei nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5 - CH + CH - CO - CH^3 =$$
$$\| \quad |$$
$$O \quad H_2$$
$$= C_6H_5 . CH = CH . CO . CH_3 + H_2O.$$

Um diese Reaktion hervorzurufen, verfuhren Claisen und Claparède nach einem zuerst von Heintz[1]) erwähnten Verfahren, welches später von G. Schmidt[2]) näher untersucht wurde und welches in der Anwendung von verdünnter Natronlauge als Kondensationsmittel besteht.

Wurde hierbei überschüssiger Benzaldehyd angewendet, so bildete sich neben dem Monobenzylidenaceton unter Austritt von noch einem Molekül Wasser das oben erwähnte Cinnamon; $C_6H_5 . CH = CH - CO - CH = CH - C_6H_5$, so dass man es vollständig in der Hand hat, entweder das Acetocinnamon oder das Cinnamon als Hauptprodukt zu erhalten. Indem nun Claisen und Claparède an Stelle von Aceton Acetophenon auf Benzaldehyd unter den obigen Bedingungen einwirken liessen, erhielten sie nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5 . CH + CH - CO . C_6H_5 =$$
$$\| \quad |$$
$$O \quad H_2$$
$$= C_6H_5 . CH = CH . COC_6H_5 + H_2O$$

das Benzalacetophenon als einen in zwei verschiedenen Modifikationen existierenden Körper, auf welchen ich

1) Ann. Chem. Pharm. 196. 118.

2) Berichte XIV. 1459.

später wegen dieser Analogie mit einem von mir dargestellten Körper zurückkommen werde.

Ganz analog wie Benzaldehyd wirkt nun auch Zimmtaldehyd auf Acetophenon bei Gegenwart von verdünnter Natronlauge, wobei die Reaktion nach folgender Gleichung verläuft:

$$C_6H_5 - CH = CH - \underset{\underset{O}{\|}}{CH} + \underset{\underset{H_2}{\|}}{CH} - CO - C_6H_5 =$$

$$C_6H_5 - CH = CH - CH = CH - CO - C_6H_5 + H_2O.$$

Zur Kondensation dieses Aldehydes mit Acetophenon wurden 6,6 gr (1 Mol) Zimmtaldehyd auf 6 gr (1 Mol) Acetophenon in ca. 70 ccm Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung wurden auf 1 gr Acetophenon je 1,4 gr reines Natriumhydrat, also 8,4 gr, in wenig Wasser gelöst zugegeben. Die Flüssigkeit erwärmte sich etwas und wurde vorübergehend trüb, klärte sich jedoch bald wieder unter Abscheidung eines schweren gelben Oels, welches durch Schütteln oder Reiben mit einem Glasstabe zu einer gelben Krystallmasse erstarrte. Durch gutes Kühlen lässt sich die Ausbeute noch vermehren. Die gelben Krystalle wurden abgesaugt, mit Wasser von der anhängenden Natronlauge gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Beim Erkalten des Alkohols schieden sich schöne grosse gelbe Krystalle aus, welche nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 100° zeigten. Sie waren in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn, in der Kälte verhältnismässig schwer löslich, während sie in der Wärme ziemlich leicht in Lösung gingen.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

Angewendet 0,337 gr.

Erhalten: 1,074 gr CO_2 und 0,1885 gr H_2O,

entsprechend: 86,91 % C und 6,21 % H;

Berechnet auf $C_{17}H_{14}O$:	Gefunden:
C = 87,17 %	C = 86,91 %
H = 5,98 %	H = 6,21 %.

Folglich ist dem erhaltenen Kondensationsprodukt folgende Formel zuzuschreiben: $C_6H_5 . CO — CH = CH — CH = CH — C_6H_5$. Diese Verbindung ist isomer mit dem weiter oben erwähnten, von Claisen und Claparède durch Kondensation von Benzaldehyd mit Aceton erhaltenen Cinnamon: $C_6H_5 — CH = CH — CO — CH = CH — C_6H_5$ und unterscheidet sich von diesem nur durch die Stellung der Carbonylgruppe.

Kondensation von Zimmtaldehyd mit Acetophenon in Eisessig.

Indem Claisen und Claparède[1]) Aceton und Benzaldehyd in Eisessiglösung mittelst konz. Schwefelsäure auf einander einwirken liessen, erhielten sie das mehrfach erwähnte Cinnamon. Eine analoge Reaktion trat ein, als sie Benzaldehyd und Acetophenon unter obigen Bedingungen zusammengaben. Unter Austritt von 1 Mol Wasser bildete sich das Benzalacetophenon: $C_6H_5CH = CH — CO . C_6H_5$. Beim Versuch, Zimmtaldehyd mit Acetophenon in Eisessig zu kondensieren, folgte ich den Angaben Claisens.

3 gr Zimmtaldehyd und 3 gr Acetophenon wurden in Eisessig gelöst und unter gutem Kühlen langsam konz. Schwefelsäure tropfenweise zugegeben. Die Flüs-

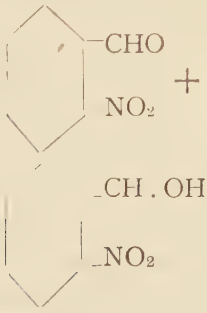
1) Berichte XIV. 2460.

sigkeit färbte sich zuerst braungelb, später tiefrot. Nach mehrstündigem Stehen wurde das Reaktionsprodukt in kaltes Wasser gegossen und mit Aether extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit verdünnter Sodalösung und mit Wasser wiederholt gewaschen, um die Säure vollständig zu beseitigen. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine mit etwas Oel, wahrscheinlich unverändertem Acetophenon, verunreinigte gelbbraune Krystallmasse zurück. Dieselbe wurde durch Aufpressen auf Thon vom anhängenden Oel befreit und aus Alkohol umkrystallisiert. Ich erhielt dieselben gelben Krystalle vom SmP. 100°, wie bei der alkalischen Kondensation, jedoch eine wesentlich geringere Ausbeute.

Versuch, die Aldolkondensation durchzuführen.

$C_6H_5 — CO — CH_2 — CH . OH — CH = CH — C_6H_5$.

Gestützt auf die Untersuchungen von Claisen über die Kondensation von Benzaldehyd und Aceton bei Gegenwart verdünnter Alkalien, vermutete Bæyer,[1]) dass der Bildung von Indigo aus o. Nitrobenzaldehyd und Aceton die Entstehung eines einfachen Kondensationsproduktes, des o. Nitrobenzalacetons vorangehen müsse. Bei dem Versuche, dasselbe durch Einwirkung verdünnter Alkalis darzustellen, fand jedoch nicht wie bei der Bildung von Benzalaceton aus Benzaldehyd und Aceton eine Wasserabspaltung statt, sondern die beiden Komponenten, o. Nitrobenzaldehyd und Aceton, lagerten sich einfach aneinander unter Bildung von o. Nitro-β-phenylmilchsäureketon.



1) Berichte XV. 2856.

Da eine solche Aldolkondensation, welche als Zwischenprodukt bei der Bildung von Benzalaceton anzunehmen ist, sich nicht erzielen lässt, so schrieb Bæyer die Stabilität des oben erwähnten o. Nitro-β-phenylmilchsäureketons der Nitrogruppe zu.

Es ist nun jedenfalls von Interesse, zu wissen, ob sich aus Zimmtaldehyd und Acetophenon ein Aldolkondensationsprodukt erhalten lässt. Die Reaktion würde hierbei folgendermassen verlaufen:

$$C_6H_5\,CH = CH - COH + CH_3 - CO\,.\,C_6H_5 =$$
$$C_6H_5 - CH = CH - CH\,.\,OH - CH_2 - CO - C_6H_5.$$

Zu diesem Versuche wurden 5 gr Zimmtaldehyd und 5 gr Acetophenon in Alkohol gelöst und tropfenweise so lange einprozentige Natronlauge zugesetzt, bis die Lösung schwach alkalisch reagierte, wozu 5 ccm nötig waren. Da sich nach einigen Tagen nichts abgeschieden hatte, so wurde die Lösung in Wasser gegossen und mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein nach Zimmtaldehyd riechendes Oel, jedenfalls das Ausgangsmaterial, welches auf Zusatz von mehr Natronlauge die bei 100° schmelzende ungesättigte Verbindung lieferte. Es lässt sich also ebensowenig wie aus Benzaldehyd und Acetophenon ein Aldolkondensationsprodukt isolieren.

Kondensation von Zimmtaldehyd mit α-Methylpyridylketon in Alkohol mittelst Natronlauge.

Zur Kondensation wurden 6 gr α-Methylpyridylketon und 6,5 gr Zimmtaldehyd (d. h. 1 Mol auf 1 Mol) in ca. 50 ccm Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung wurden 8 gr reines Natriumhydrat in wenig destilliertem Wasser gelöst, unter Kühlen zugegeben. Die Flüssigkeit wurde plötzlich trübe und es schied sich ein gelber flockiger Niederschlag aus. Derselbe wurde sofort abgesaugt, da er sich beim längeren Stehen in der alkoholischen Natronlauge braun färbte und zum Teil zersetzte, mit Wasser gut gewaschen und aus wenig heissem Alkohol umkrystallisiert. Beim Erkalten des Alkohols schied sich das Kondensationsprodukt in gelben glänzenden Nadeln aus. Aus den Mutterlaugen liessen sich durch Eindampfen keine Krystalle mehr gewinnen, da sich das Kondensationsprodukt bei längerem Erhitzen zersetzte. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus wenig heissem Alkohol schmolzen die Krystalle bei 85°. Sie lösten sich ziemlich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und liessen sich leicht daraus umkrystallisieren. Konzentrierte Schwefelsäure löste die Krystalle mit prächtig rubinroter Farbe, welche auf Zusatz von Wasser wieder verschwand. Durch Auflösen der gelben Nadeln in Aether und Verdunstenlassen desselben erhielt ich grosse, glänzende, gelbe, rhomboëder-

ähnliche Krystalle, welche dem monosymmetrischen Systeme anzugehören schienen. Dieselben Krystalle bildeten sich auch manchmal beim langsamen Auskrystallisieren des Kondensationsproduktes aus Alkohol neben den oben erwähnten gelben Nadeln. Beide Krystallformen zeigten denselben Schmelzpunkt, 85°, unterschieden sich aber dadurch sehr von einander, dass die nadelförmigen Krystalle schon nach kurzer Zeit ihren Glanz verloren und eine matte schwefelgelbe Farbe annahmen, ohne den Schmelzpunkt zu ändern, während die rhombischen derben Krystalle selbst nach längerer Zeit ihren Glanz behielten. Wie oben kurz erwähnt, liess sich die eine Modifikation leicht in die andere überführen; je nachdem man die Krystalle aus wenig heissem Alkohol oder aus Aether durch Verdunsten der Lösung darstellte, erhielt man im ersten Falle die verwitternden Nadeln, im zweiten die glänzenden Rhomboëder.

Ein ähnliches Verhalten hat auch Claisen bei dem von ihm aus Acetophenon und Benzaldehyd dargestellten Kondensationsprodukt, dem oben erwähnten Zimmtsäurephenylketon $C_6H_5CH = CH - CO - C_6H_5$, beobachtet, indem er ebenfalls glänzende, später matt werdende Krystalle erhielt, welche in beiden Modifikationen denselben Schmelzpunkt zeigten. Auffallend jedoch ist, dass, während die beiden eben erwähnten Kondensationsprodukte in zwei Modifikationen auftreten, man das aus Acetophenon und Zimmtaldehyd erhaltene Kondensationsprodukt, welches eigentlich zwischen beiden stehen sollte, aus den verschiedensten Lösungsmitteln nur in einer Modifikation erhält.

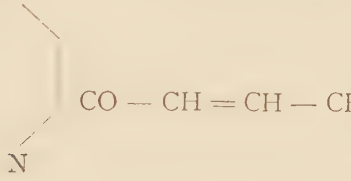
Elementaranalyse der bei 60° getrockneten Substanz.

Angewendet: 0,19 gr;

Erhalten 0,567 gr C_2 = 81,4 % C; 0,099 gr H_2O = 5,78 % H.

Gefunden.	Berechnet auf: $C_{16}H_{13}NO$.
C = 81,4 %;	C = 81,7 %;
H = 5,78 %;	H = 5,53 %.

Dem Kondensationsprodukt kommt daher folgende Konstitutionsformel zu:



Kondensation von Zimmtaldehyd mit α-Methylpyridylketon in Wasser mittelst Natronlauge.

Da sich beim Kondensieren von α-Methylpyridylketon in Alkohol keine Aldolkondensation, sondern direkt die ungesättigte Verbindung ausgeschieden hatte, so war es möglich, dass die Bildung derselben durch den wasserentziehenden Alkohol verhindert worden war. Ich versuchte deshalb mit Ausschluss von Alkohol zu kondensieren. Zu diesem Zwecke wurden 8 gr reines Aetznatron in 100 ccm destilliertem Wasser gelöst und ein Gemisch von 6,5 gr Zimmtaldehyd und 6 gr α-Methylpyridylketon zugegeben. Nach längerem Schütteln in der Kälte wurde das in Wasser untergesunkene schwere Oel dickflüssig und erstarrte schliesslich zu einem gelbbraunen Krystallbrei. Derselbe wurde abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und aus Alkohol mehrmals um

krystallisiert. Ich erhielt gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 85°. Die Elementaranalyse ergab, was auch schon der Schmelzpunkt andeutete, nämlich, dass es dieselbe, wie die bei der Kondensation in Alkohol erhaltene Verbindung war.

C- und H-Bestimmung; angewendet 0,2185 gr;

Erhalten 0,6565 gr CO_2 und 0,1115 gr H_2O;

Entsprechend 81,94 % C und 5,66 % H.

N-Bestimmung: angewendet 0,191 gr;

Erhalten 10,2 ccm N bei B = 751 und t = 18;

Entsprechend 6,1 % N.

Gefunden:	Berechnet auf: $C_{16}H_{13}ON$.
C = 81,94 %	C = 81,7 %
H = 5,66 %	H = 5,53 %
N = 6,1 %	N = 5,95 %.

Salzsaures Salz.

$C_5H_4N - CO - CH = CH - CH = CH - C_6H_5 . HCl$.

Dasselbe bildete sich beim Auflösen des Pyridinkondensationsproduktes in heisser konzentrierter Salzsäure und schied sich beim Erkalten der Lösung in dünnen, asbestartigen, orangeroten Nädelchen aus. Dieselben wurden abgesaugt, mit konzentrierter Salzsäure gewaschen und auf Thon getrocknet. Auf 100° erhitzt, wurden sie schwarz und schmolzen. In Wasser, Alkohol und Aether waren sie leicht, etwas schwerer in konzentrierter Salzsäure löslich.

Platinchloriddoppelsalz.

$(C_5H_4N - CO - CH = CH - CH = CH - C_6H_5 . HCl)_2 Pt\,Cl_4.)$

Zu der salzsauren Lösung des Pyridinkondensationsproduktes wurde so viel Platinchloridlösung gegeben, bis kein Niederschlag mehr entstand. Der ausgefallene gelbe krystallinische Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Thon getrocknet. Auf 100° erhitzt, zersetzte er sich. In Alkohol und Aether war er schwer löslich.

Platinbestimmung:

Gefunden:	Berechnet auf: $C_{32}H_{28}O_2N_2Cl_6Pt$.
22,01 % Pt.	22,12 % Pt.

Quecksilberchloriddoppelsalz.

$C_5H_4N - CO - CH = CH - CH = CH - C_6H_5\,HgCl_2$.

Eine alkoholische Lösung des Kondensationsproduktes wurde mit einer wässerigen Sublimatlösung versetzt. Es fiel ein citronengelber krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe wurde sofort abgesaugt, da er sich nach längerem Stehen dunkel färbte. Nach dem Trocknen auf Thonteller schmolz er unter Zersetzung

bei ca. 146°. In heissem Wasser war dieses Salz schwer löslich, leichter in heissem Alkohol, aus welchem es sich beim Erkalten in kleinen braungelben Krystallen ausschied.

Chlorbestimmung des Quecksilberchloriddoppelsalzes: Angewendet 0,4355 gr;

Erhalten: 0,2445 gr AgCl = 0,604 gr Cl;

Entsprechend 13,86 % Cl; Berechnet 14,01 % Cl.

Pikrat.

$C_5H_4N - CO - CH = CH - CH = CH - C_6H_5$,
$C_6H_2 . OH (NO_2)_3$.

Beim Mischen einer ätherischen Lösung des Pyridinkondensationsproduktes mit einer ätherischen Pikrinsäurelösung schied sich das Pikrat als ein in Aether schwer löslicher, anscheinend amorpher Körper von rotgelber Farbe aus. Derselbe wurde abgesaugt und auf Thon getrocknet. Er schmolz unter teilweiser Zersetzung bei 130°. Beim Versuch, die Verbindung aus heissem Alkohol umzukrystallisieren, schied sich dieselbe in dunkelbraunen Krystallen aus, was von einer teilweisen Zersetzung beim Erhitzen herrührte. Ein reineres Produkt erhielt ich durch Zusammengiessen einer heissen alkoholischen Pikrinsäurelösung und einer heissen Lösung des Pyridinkondensationsproduktes in Alkohol. Beim Erkalten schied sich das Pikrat in grossen rotbraunen Krystallen aus. Nach dem Trocknen schmolzen dieselben unter teilweiser Zersetzung bei 135°.

Phenylhydrazon des Acetophenon-kondensationsproduktes.

$$C_6H_5 - C - CH = CH - CH = CH - C_6H_5$$
$$\|$$
$$N - NH - C_6H_5.$$

Da das aus Acetophenon und Zimmtaldehyd erhaltene Kondensationsprodukt $C_6H_5 - CO - CH = CH - CH = CH - C_6H_5$ noch eine beiderseits an Kohlenstoff gebundene -CO-gruppe enthält, so muss es als Keton mit Phenylhydrazin unter Wasseraustritt ein sogenanntes Hydrazon bilden. Man erhält jedoch dasselbe verhältnismässig schwierig.

Zu seiner Darstellung versuchte ich zuerst die Fischer'sche Methode mit Natriumacetat und salzsaurem Phenylhydrazin zu verwenden. Zu diesem Zwecke löste ich die berechnete Menge frisch dargestelltes salzsaures Phenylhydrazin mit der anderthalbfachen Menge krystallisiertem Natriumacetat in zehn Teilen Wasser auf und setzte die berechnete Menge Kondensationsprodukt in Alkohol gelöst zu. Nach einiger Zeit schieden sich gelbe Kryställchen aus, welche den Schmelzpunkt 88° zeigten, sich jedoch nach einmaligem Umkrystallisieren als das Ausgangsmaterial auswiesen. Ein Versuch, aus der Mutterlauge durch Ausfällen mit Wasser das eventuell gebildete Hydrazon zu erhalten, führte ebenfalls zu einem negativen Resultat, indem nach dem Ausziehen der gefällten Lauge mit Aether und

Verdunsten desselben eine mit Krystallen durchsetzte, harzige, rotbraune Schmiere zurückblieb, welche nach und nach vollständig verharzte.

Ebenso schlechte Resultate erhielt ich beim Versuch, das Hydrazon in alkoholischer oder ätherischer Lösung mittelst freiem Phenylhydrazin darzustellen. Das Endresultat waren wie oben nicht näher charakterisierbare Schmieren.

Bessere Resultate erhielt ich auf folgende Weise: Das Kondensationsprodukt wurde in Eisessig gelöst und mit überschüssigem Phenylhydrazin versetzt. Dann wurde so lange Wasser zugegeben, bis eine schwache bleibende Trübung eintrat. Nach längerem Stehen klärte sich die Flüssigkeit unter Abscheidung gelber Krystalle. Nach dem Trocknen auf Thon schmolzen sie bei 130°. Aus Alkohol umkrystallisiert, wurden sie als gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 128° erhalten. Dass das erhaltene Produkt nicht etwa das durch Einwirkung von Essigsäure auf Phenylhydrazin in der Hitze entstehende Aethylphenylhydrazon $CH_3 — CO — NH — NH — C_6H_5$ war, welches ebenfalls bei 128° schmilzt, sondern das Hydrazon des Kondensationsproduktes selbst, wurde durch die Elementaranalyse bestätigt.

N-Bestimmung; angewendet 0,2375 gr;
erhalten: 19 ccm N, B = 754, t = 21,5;
entsprechend: 8,98 % N.

Berechnet auf $\begin{cases} C_{23}H_{20}N_2 = 8{,}6\,\% \text{ N}; \\ C_8H_{10}N_2O = 18{,}8\,\% \text{ N}. \end{cases}$

Acetoxim des Acetophenonkondensationsproduktes.

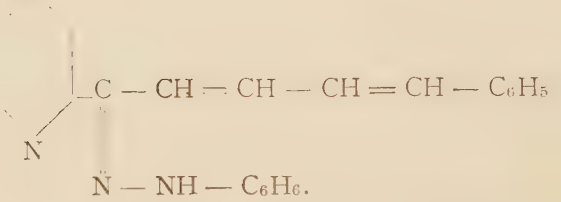
$$C_6H_5 - C - CH = CH - CH = CH = C_6H_5$$

$$\ddot{N}\,OH$$

Da das Acetophenonkondensationsprodukt als Keton mit Phenylhydrazin ein Hydrazon gebildet hatte, so war anzunehmen, dass es sich in analoger Weise mit Hydroxylamin zu einem Acetoxim vereinigen würde.

Zur Darstellung dieses Acetoxims wurde ein Molekül salzsaures Hydroxylamin in wenig Wasser gelöst und mit Sodalösung bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Zu dieser Lösung von freiem Hydroxylamin wurde eine alkoholische Lösung von ein Molekül Kondensationsprodukt nebst so viel Alkohol gegossen, dass die Mischung klar blieb. Nach einigen Tagen wurde dieselbe in Wasser gegossen. Aus der milchig trüben Flüssigkeit schied sich nach einiger Zeit ein gelblich weisser flockiger Niederschlag aus, welcher nach dem Absaugen und Trocknen auf Thon bei 105° zu schmelzen anfing, jedoch erst bei 135° vollständig schmolz, also nicht rein war. Um ihn zu reinigen, versuchte ich, ihn aus Alkohol und aus Aether umzukrystallisieren, erhielt jedoch in beiden Fällen das Ausgangsmaterial vom Schmelzpunkt 100° zurück. Hiernach scheint das Kondensationsprodukt allerdings ein Oxim zu bilden; dasselbe ist jedoch sehr unbeständig und zersetzt sich schon beim Umkrystallisieren.

Hydrazon des Pyridinkondensationsproduktes.



Dasselbe wurde auf die beim Hydrazon der Acetophenonkondensation beschriebene Weise in Eisessiglösung erhalten. Aus der trüben Flüssigkeit schieden sich nach einiger Zeit grosse gelbrote Krystallschuppen ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolzen dieselben bei 143°. Beim Umkrystallisieren aus heissem Alkohol darf nicht zu lange gekocht werden, da sich das Hydrazon bei längerem Kochen zersetzt und sich infolgedessen anstatt der Krystalle ein dunkles Oel aus der erkaltenden Lösung abscheidet. Die erhaltenen Krystalle waren in Alkohol und Aether ziemlich schwer, leichter in Eisessig löslich.

Stickstoffbestimmung. Angewendet 0,064 gr.

Erhalten 8,4 ccm N, B = 751, t = 21.

Entsprechend 13,2 % N.

Berechnet auf: $C_{22}H_{19}N_3$ = 12,92 % N.

Versuch, das Oxim des Pyridinkondensationsproduktes darzustellen.

Zur Darstellung desselben wurde wie beim Versuch, das Oxim des Acetophenonkondensationsproduktes zu erhalten, verfahren. Aus der milchigen Flüssigkeit schieden sich jedoch selbst nach mehreren Tagen keine Krystalle aus. Die Flüssigkeit wurde deshalb mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterblieb eine graue zähe Substanz. Beim Versuch, dieselbe aus Alkohol krystallinisch zu erhalten, erhielt ich etwas von dem Ausgangsmaterial zurück. Auch hier scheint sich also keine Acetoximverbindung oder wenigstens nur eine sehr unbeständige zu bilden.

Bromide.

Tetrabromid des Acetophenonkondensationsproduktes.

$C_6H_5 — CO — (CHBr)_4 — C_6H_5$.

2 gr Acetophenonkondensationsprodukt wurden in Aether oder Chloroform gelöst und mit so viel Brom versetzt, bis dasselbe nicht mehr verschwand, wozu 2,5 gr Brom nötig waren, also die für Tetrabromid theoretisch nötige Menge. Hierbei schied sich ein fester Körper aus, während eine ziemliche Temperaturerhöhung zu bemerken war. Nach dem Verdampfen des Aethers resp. Chloroforms wurde die durch etwas überschüssiges Brom gelblich gefärbte Masse mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen. Der zurückbleibende weisse kompakte Körper wurde durch Kochen in viel Alkohol gelöst. Beim Erkalten desselben schied sich das Tetrabromid als ein weisser, voluminöser, feinkrystallinischer Niederschlag aus. Derselbe wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Auf Thonteller getrocknet, bildete er ein weisses Pulver vom Schmelzpunkt 169°, welches sich in Aether und kaltem Alkohol schwer, leichter in heissem Alkohol löste.

Brombestimmung. Angewendet 0,362 gr.

Erhalten 0,488 gr AgBr = 0,20766 gr Br.

Entsprechend 57,36 % Br.

Berechnet auf: $C_{15}H_{14}OBr_4 = 57{,}74\,\%$ Br.

Das erhaltene Tetrabromid ist mit dem von Claisen dargestellten Tetrabromid des Cinnamons:

$C_6H_5 — (CHBr)_2 — CO — (CHBr)_2 — C_6H_5$ isomer.

Dibromid des Acetophenonkondensationsproduktes.

$C_6H_5 — CO — CH = CH — CHBr — CHBr — C_6H_5$.

1 gr Acetophenonkondensationsprodukt wurde in Chloroform gelöst und mit der für das Dibromid berechneten Menge Brom = 0,2 ccm versetzt. Das Brom verschwand sofort, während sich ein weisses Pulver ausschied. Dasselbe wurde abfiltriert. Aus etwas Alkohol umkrystallisiert, zeigte es den Schmelzpunkt 168°, war also Tetrabromid. Die nach dem Verdampfen des Chloroforms zurückbleibende schmierige Krystallmasse wurde mehrere Male aus Alkohol umkrystallisiert, worauf sie den Schmelzpunkt 100° zeigte; sie bestand also aus unangegriffenem Kondensationsprodukt.

Da also durch direktes Bromieren das Dibromid nicht zu erhalten war, versuchte ich, dasselbe durch Kondensation von Dibromzimmtaldehyd mit Acetophenon darzustellen.

Zu diesem Zwecke wurden, nach den von Zincke und D. v. Hagen[1]) gemachten Angaben zur Darstellung von Dibromzimmtaldehyd, 3 gr Zimmtaldehyd in Eisessiglösung mit 1,2 ccm Brom unter Kühlen versetzt. Diese Lösung von Dibromzimmtaldehyd wurde mit einer

[1]) Berichte XVI. 1814.

Lösung von 3 gr Acetophenon in Eisessig vermischt und so lange konzentrierte Schwefelsäure tropfenweise unter Kühlen zugesetzt, bis sich die Flüssigkeit stark trübte. Das Reaktionsprodukt wurde nach einiger Zeit in kaltes Wasser gegossen. Es schied sich hierbei ein schweres Oel ab, welches bald zu einer kittartigen weissen Masse erstarrte. Auf Thonteller gepresst, ging dieselbe nach einigen Stunden in ein gelblichweisses Pulver über, welches bei 75° schmolz. Dasselbe besass einen eigentümlichen, die Augen zu Thränen reizenden Geruch, war leicht löslich in Benzol, Alkohol und Aether, schwerer in Ligroin und sehr schwer in Wasser.

Beim Versuch, es durch Umkrystallisieren aus diesen Lösungsmitteln zu reinigen, schied es sich immer wieder als Oel ab, welches selbst nach längerer Zeit nicht erstarrte. Beim Stehen an der Luft und selbst im Exsiccator schmolz das feste Dibromid in verhältnismässig kurzer Zeit zusammen und wurde braun, wobei es sich teilweise zersetzte. Da sich das Dibromid nicht reinigen liess, ergab die Brombestimmung nur ungenaue Resultate.

Brombestimmung.

1) Angewendet 0,51 gr. Erhalten 0,47 gr AgBr.
Entsprechend 0,2 gr Br = 39,21 % Br.

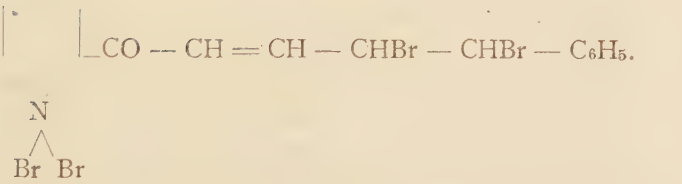
2) Angewendet 0,382 gr. Erhalten 0,35 gr AgBr.
Entsprechend 0,1489 gr Br = 38,9 % Br.

Berechnet auf $C_{17}H_{14}OBr_2$ = 40,6 % Br.

Gefunden 1) 39,21 % Br; 2) 38,9 % Br.

Bromieren des Pyridinkondensationsproduktes.

Tetrabromid.



Beim Versuch, das Bromid des Pyridinkondensationsproduktes in gleicher Weise wie dasjenige des Acetophenonkondensationsproduktes durch direktes Bromieren in ätherischer Lösung darzustellen, schied sich ein dunkles schweres Oel ab. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde die zurückbleibende Masse mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen. Es resultierte ein dunkelbraunes amorphes Pulver, welches sich in Aether nur zumteil löste. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine braune Schmiere zurück. In heissem Alkohol löste sich die feste Substanz vollständig und schied sich beim Erkalten desselben zumteil als eine anscheinend amorphe dunkle Masse wieder aus, welche bei ungefähr 130° schmolz und sich nicht weiter reinigen liess. Jedenfalls war das Brom nicht einfach addiert worden, sondern hatte eine tiefgreifende Zersetzung im Molekül hervorgerufen.

Bessere Resultate erhielt ich bei einem Versuch, das Bromid durch Bromieren in der Kälte darzustellen. Zu diesem Zwecke kühlte ich die ätherische Lösung des Pyridinkondensationsproduktes mittelst einer Kältemischung unter 0° ab und setzte dann die für Tetrabromid berechnete Menge ätherische Bromlösung, welche ebenfalls unter 0° abgekühlt war, langsam zu. Hierbei schied sich das Bromid als ein schön rotgelber krystallinischer, in Aether schwer löslicher Niederschlag aus. Derselbe wurde sofort kalt abgesaugt und mit kaltem trockenem Aether gewaschen. Ich erhielt so das Bromid als ein orangegelbes krystallinisches Pulver, welches Kaliumbichromat täuschend ähnlich sah. Schon nach kurzer Zeit schmolz es jedoch zu einem dunkelbraunen Oel zusammen, ohne dass eine Bromwasserstoffabspaltung zu bemerken war. Beim Bromieren musste genau darauf geachtet werden, dass die Temperatur immer unter 0° blieb, da sich andernfalls keine rotgelben Krystalle, sondern das oben erwähnte dunkle Oel ausschied. Beim Auflösen des gelben Niederschlags in viel Aether erhielt ich nach dem Verdampfen des letzteren unter der Luftpumpe neben einem braunen Oel kleine weisse Nadeln, welche jedoch bald braun wurden und schmolzen.

Brombestimmung des rotgelben krystallinischen Niederschlags.

Angewendet 0,157 gr. Erhalten 0,2115 gr AgBr.

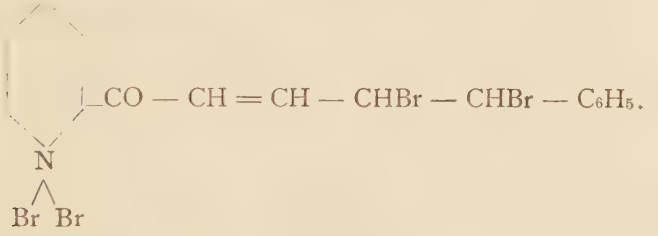
Entsprechend 0,09 gr Br und 57,34 % Br.

Berechnet auf das Tetrabromid

$$C_{16} . NH_{14}OBr_4 = 57{,}6\ \%\ Br.$$

Da es bis jetzt nicht gelungen ist, in eine Seitenkette in der Nähe des Pyridinkernes direkt Brom einzuführen, und ferner das erhaltene Bromid stark gefärbt ist, was bei nur in der Seitenkette bromierten Derivaten nicht der Fall ist, so ist anzunehmen, dass zwei Brom-

atome sich an den Stickstoff angelagert haben, wodurch die Farbe hervorgerufen wird, und dass die in der Nähe des Pyridinkernes befindliche doppelte Bindung unverändert erhalten geblieben ist, so dass dem erhaltenen Tetrabromid folgende Konstitutionsformel zuzuschreiben ist:



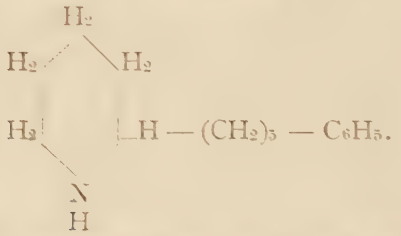
Dibromid.

Dasselbe bildet sich ebensowenig wie das Dibromid des Acetophenonkondensationsproduktes bei direktem Einwirken von Brom auf das Kondensationsprodukt, da sich sofort das eben erwähnte Tetrabromid ausscheidet. Ein Versuch, ein Dibromid durch Kondensation von α-Methylpyridylketon mit Dibromzimmtaldehyd in Eisessig darzustellen, führte ebenfalls zu keinem Resultat, indem als Reaktionsprodukt ein braunes Oel auftrat, welches sich nicht reinigen liess.

Reduktion des Pyridinkondensationsproduktes.

A. Reduktion mit Natrium und Alkohol.

Durch diesen Versuch hoffte ich, sowohl den Pyridinkern zu Piperidin zu reduzieren, als auch die ungesättigten Bindungen der Seitenkette in gesättigte überzuführen, also folgende Verbindung zu erhalten:



Bei der Ausführung des Versuches folgte ich lediglich der von Ladenburg[1]) zur Reduktion von Pyridinderivaten gegebenen Vorschrift, wobei ich den Versuch sowohl in Amylalkohol als in absolutem Alkohol ausführte.

5 gr Pyridinkondensationsprodukt wurden in 1 Liter Amylalkohol gelöst und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Nach und nach wurden 25 gr in Scheiben geschnittenes Natrium durch das Kühlrohr zugegeben. Unter lebhafter Wasserstoffentwickelung färbte sich die Lösung dunkel. Die dunkle Farbung verschwand

[1]) Berichte XXV, 2768.

jedoch kurz bevor alles Natrium eingetragen war, wahrscheinlich ein Zeichen der vollendeten Reduktion. Das Reaktionsprodukt wurde nun unter gutem Kühlen mit Wasser vermischt, um das gebildete Natriumamylat zu zersetzen. Die alkoholische Lösung wurde von der alkalischen Lauge mittelst Scheidetrichter getrennt, mehrere Male mit kochsalzhaltigem Wasser gewaschen und im Vacuum bei 80° eingedampft. Das zurückbleibende Oel wurde in sehr verdünnter Salzsäure gelöst und gekocht, um den Amylalkohol vollständig zu vertreiben.

Beim Uebersättigen dieser salzsauren Lösung mit Natronlauge schied sich ein dunkles Harz aus, welches sich nicht weiter reinigen liess.

Ein Versuch, in absolutem Aethylalkohol zu reduzieren, ergab dieselben Resultate. Leider konnte ich diese Versuche, welche zu interessanten Körpern führen müssen, aus Mangel an Material nicht weiter fortsetzen.

B. Reduktion mit Natriumamalgam.

$CO - (CH_2)_4 - C_6H_5.$

N

5 gr Pyridinkondensationsprodukt wurden in Alkohol gelöst und 2 % Natriumamalgam in kleinen Portionen unter gutem Kühlen zugesetzt. Hierbei färbte sich die anfangs hellgelbe Flüssigkeit dunkel, ohne dass sich das Reduktionsprodukt ausschied. Um dasselbe auszufällen, wurde die dunkle Lösung mit Wasser versetzt. Der ausgefallene grauweisse flockige Niederschlag wurde abgesaugt und auf Thon getrocknet. Die trockene grauweisse Masse wurde in Aether gelöst. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterblieb ein gelbes klares Oel,

welches nach ungefähr zwei Tagen vollständig zu einer amorphen weissen Masse erstarrte. Bei 78° schmolz dieselbe und erstarrte beim Erkalten zu einer durchsichtigen glasigen Masse.

Elementaranalyse der bei 80° getrockneten Substanz:

Angewendet 0,301 gr;

Erhalten 0,881 gr CO_2, und 0,187 gr H_2O;

Entsprechend 79,82 % C und 6,91 % H.

Berechnet auf $C_{16}H_{17}ON$: C = 80,33 %, H = 7,11 %;

$C_{16}H_{19}ON$: C = 79,66 %, H = 7,84 %.

Platinchloriddoppelsalz der Natriumamalgamreduktion.

$(C_5H_4N — CO — (CH_2)_4 — C_6H_5 . HCl)_2 Pt Cl_4$.

Auf Zusatz von wässeriger Platinchloridlösung zu der salzsauren Lösung der Natriumamalgamreduktion schied sich ein weisslich-gelber Niederschlag aus. Derselbe wurde abgesaugt und bei 120° getrocknet. Es stellte alsdann ein weisslich-gelbes Pulver dar, welches bei 150° noch nicht schmolz.

Platinbestimmung: Angewendet 0,2105 gr;

Erhalten 0,0455 gr Pt; entsprechend 21,6 % Pt.

Berechnet auf: $C_{32}H_{36}N_2O_2Cl_6Pt$ = 21,9 % Pt.

Buchdruckerei J. J. Reiff, Karlsruhe.